

УДК 622.244:502.14

ЕКОЛОГІЧНІ АСПЕКТИ ВИРОБНИЦТВА ТА ЗАСТОСУВАННЯ ЗМАЩУВАЛЬНИХ ДОБАВОК ДО БУРОВИХ РІДИН

Є. М. Бакулін

НАК «Нафтогаз України», 01001, м. Київ, вул. Б.Хмельницького, 6,
тел. (044) 5863537, факс: (044) 5863310; e-mail: ngu@naftogaz.com

На сьогоднішній день мастильні добавки відносяться до важливих реагентів для буріння свердловин. Якісний і кількісний склад мастильних добавок до бурових рідин дуже різноманітний. Більшість з них становить екологічну небезпеку внаслідок своєї ксенобіотичної (чужої для біосфери) природи, часто токсичності, низької біорозщеплюваності і нездатності до біокумуляції. Ступінь їх впливу на навколишнє середовище визначається трьома основними чинниками: компонентним складом, умовами та культурою експлуатації. Проаналізовано різні види мастильних добавок і ступінь їх впливу на навколишнє середовище. Розглянуто методи визначення показників шкідливого, негативного впливу. Дана оцінка перспективності отримання мастильних добавок з екологічно чистої сировини рослинного і тваринного походження, у тому числі нових добавок Бур вал-1С та Візма.

Ключові слова: мастильні добавки, бурові рідини, вплив на навколишнє середовище

На сегодняшний день смазочные добавки относятся к важным реагентам для бурения скважин. Качественный и количественный состав смазочных добавок к буровым жидкостям очень разнообразен. Большинство из них представляют экологическую опасность вследствие своей ксенобиотической (чужеродной для биосферы) природы, часто токсичности, низкого биорасщепления и неспособности к биоккумуляции. Степень их влияния на окружающую среду определяется тремя основными факторами: компонентным составом, условиями и культурой эксплуатации. Проанализированы различные виды смазочных добавок и степень их влияния на окружающую среду, рассмотрены методы определения показателей вредного, негативного влияния. Дана оценка перспективности получения смазочных добавок из экологически чистого сырья растительного и животного происхождения, в том числе новых добавок Бур вал-1С и Визма.

Ключевые слова: смазочные добавки, буровые жидкости, воздействие на окружающую среду.

Nowadays lubricating additives belong to the important agents for drilling wells. Quantity and quality composition of the lubricating additives for drilling fluids varies a lot. Most of them appear to be environmental hazard resulted in their xenobiotic origin (unfriendly for biosphere), toxicity level, biological ability to decompose and inefficiency of bio cumulation. The degree of their impact on the environment is determined by three main factors: blend composition, conditions and rules of operation. Various types of lubricating additives as well as the ratio of their impact on the environment have been analyzed. The methods of factors evaluation of harmful and negative influence were considered. The estimation of perspectiveness for obtaining lubricating additives from environmentally-friendly raw materials of vegetable and animal origin including new additives Bur val-1C and Vizma.

Keywords: lubricating additives, drilling fluids, influence on the environment.

Для якісного буріння похилоскерованих та горизонтальних свердловин, додаткових (бокових) стовбурів, де існують потенціально високі енерговитрати на подолання аксіального та осьового тертя між колоною труб та стінкою свердловини, необхідною умовою є застосування бурових рідин з високими мастильними властивостями [1, 2]. Тому на сьогодні мастильні добавки відносяться до важливих реагентів буріння.

Якісний та кількісний склад мастильних добавок до бурових рідин дуже різноманітний. Більшість з них становить екологічну небезпеку внаслідок своєї ксенобіотичної (чужої для біосфери) природи, часто токсичні, низької біорозщеплюваності і нездатності до біокумуляції. Біодеструкція - це розкладання продуктів під дією мікроорганізмів. Певні види хімреагентів розкладаються досить швидко, перетворюючись в результаті повної біодеструкції на воду і вуглекислий газ. Деякі з речовин можуть перетворюватися на проміжні сполуки (первинне розкладання), навіть більш стійкі та токсичні за

вихідні компоненти. Процес біодеструкції може відбуватися в присутності кисню під впливом аеробних бактерій та за його відсутності під впливом анаеробних бактерій. Якщо відпрацьовані бурові середовища добре розподіляються у воді, то для аеробної біодеструкції кисню достатньо. Мастильні добавки на водній основі, які добре розчиняються, швидко розпадаються. Однак, з іншої сторони, вони можуть негативно впливати на життєдіяльність водної флори і фауни внаслідок біокумуляції.

Біоаккумуляція - це накопичення хімічних речовин в клітинах організмів. Ступінь біоаккумуляції залежить від співвідношення між рівнем поширеності речовини в клітинах організмів і тим, наскільки швидко вона переробляється і видаляється організмом. Якщо до організму надходить незначна кількість хімреагенту, то він може бути перероблений без біоаккумуляції, однак, якщо організм не може вивести реагент, то відбувається біоаккумуляція. Також, коли середовище дуже забруднене, організм всмоктуватиме значно більшу кількість шкідливих

речовин, ніж може вивести за той же час. Тож якщо не знизити концентрацію забруднювача, відбудеться біоаккумуляція [3, 4].

Вплив мастильних добавок на біосферу і людину є різноплановим і визначається низкою важливих чинників та має місце на всіх етапах - від виробництва до знешкодження відпрацьованих продуктів.

Розглядаючи екологічні аспекти виробництва та застосування мастильних добавок до бурових рідин, можна сказати, що ступінь їх впливу на навколишнє природне середовище визначається трьома основними чинниками: компонентним складом, умовами та культурною експлуатації. Компонентний склад мастильних добавок є домінантним чинником, що визначає їх екоотоксикологічні властивості.

За певних експлуатаційних переваг за мастильні добавки до бурових рідин часто застосовували нафту, дизельне паливо або композиції на їх основі. Для оточуючого середовища нафта та інші вуглеводневі реагенти становлять велику небезпеку. Потрапляючи у воду, вони не розчиняються в ній, а утворюють плівку, яка покриває дно водойми, що негативно впливає на зосереджений там рослинний та тваринний світ. Під впливом кисню органічні речовини розкладаються до токсичних сульфідів, які можуть викликати повне вимирання організмів у безпосередній близькості від свердловини.

Впродовж останніх років використання продуктів на вуглеводневій основі скорочувалося у зв'язку з екологічними обмеженнями. Екологічні проблеми, пов'язані з використанням таких бурових середовищ, отримали загальне визнання.

Згідно із законодавством Російської Федерації (ГОСТ Р 53241-2008) не допускається використання за основу для промивальних рідин сирої нафти, дизельного палива та інших нафтопродуктів, а також компонентів з гранично допустимою концентрацією (ГДК) менше 0,001 мг/дм³ або летальною концентрацією (ЛК₅₀ за 96 год) менше 0,1 мг/дм³. У США бурові розчини на вуглеводневій основі можуть використовуватися, але без скидання спрацьованих розчинів у море або води внутрішніх водойм.

Охорона навколишнього середовища від негативного впливу бурових розчинів передбачає очищення від них природних об'єктів, а також знезараження з виділенням речовин і забруднень, небезпечних для людини і біосфери. Нафтопродукти важко піддаються біорозщеплюванню (наприклад, період напіврозпаду під дією суміші тест-культур для змашувальної добавки СМАД-1, яка є сумішшю окисненого петролатуму з дизельним паливом у співвідношенні 1:2, становить 66 днів).

Для визначення рівня біорозщеплюваності в світі розроблено низку тестів, зокрема: OECD 302 B, AFNOR – Test NF T 90-302, Closed-Bottle-Test, PN-88/C – 05561 та інші. Найпоширенішим методом визначення біорозщеплюваності є тест СЕС L -33-A-93, прийнятий як метод випробовування Європейською

Координаційною Радою з двигунів та паливно-мастильних матеріалів – СЕС. Випробування нафтопродукту за СЕС L -33-A-93 забезпечує можливість порівняння біорозщеплюваності мастильних матеріалів у воді з біорозщеплюваністю стандартних матеріалів. За допомогою ІЧ-спектрів визначають ступінь розщеплення зразків досліджуваного матеріалу природними мікроорганізмами. Різниця у відсотках між середніми значеннями залишкового вмісту нафтопродукту в порівняльному і досліджуваному зразках і є показником біорозщеплюваності.

Крім звичайної токсичності, нафтопродукти негативно впливають на рослинний світ - їм властива фітотоксичність. Найбільш фітотоксичними є ненасичені і ароматичні вуглеводні, які при окисленні киснем повітря утворюють кислоти, що мають фітонцидну дію. Потрапляючи на поверхню землі, рідкі вуглеводні починають просочуватись порами і тріщинами зони аерації породи (грунту). У випадку контактування з ґрунтовими водами вони можуть мігрувати разом з водою. Все це негативно впливає на оточуюче середовище [3, 4, 5].

Отже, зниження небезпеки забруднення природи у процесі буріння можна подати у вигляді вирішення таких проблем:

- виробництво та використання екологічно чистих і малотоксичних технологічних засобів у процесах буріння ;
- високоефективне знезараження та утилізація відпрацьованих бурових середовищ;

Отже, однією з найважливіших проблем сьогодення є розроблення екологічно безпечних водорозчинних мастильних добавок до бурових розчинів .

Водорозчинні мастильні добавки виробляються у вигляді концентратів і застосовуються в певних концентраціях у водному або іншому технологічному середовищі для буріння.

Перспективною екологічно чистою сировиною для одержання мастильних добавок є продукти рослинного та тваринного походження.

Олія, з точки зору хімії, є складною хімічною сумішшю естерів жирних кислот і трьохатомного спирту гліцерину та різноманітних речовин не жирового характеру: фосфатидів, вітамінів, восків, ферментів, білкових речовин, ефірних олій, барвників тощо. Основою олій є жирні кислоти і гліцерин (97-98%), всі інші речовини входять до їх складу в незначній кількості. Властивості олій залежать від їх жироскладного складу. Найбільш поширеними є рідкі олії, що містять близько 80-90% ненасичених кислот.

Тваринні жири за хімічним складом подібні до олій, але вміст у них ненасичених кислот значно нижчий, тому вони характеризуються порівняно високою температурою плавлення.

Для виробництва екологічно чистих мастильних добавок можуть використовуватись кубові залишки (гудрони) олійно-жирових підприємств, фузи, фосфатида та інше, хімічні властивості яких визначаються наявністю в них вільних жирних кислот та їх гліцеридів,

жири морських ссавців та риб, які містять в своєму складі значну кількість ненасичених кислот, зокрема кислот з подвійними і потрійними зв'язками, відходи виробництва рибного жиру, продукти переробки деревини (талові масла) та інші продукти натурального походження. [6].

Основною перевагою натуральної сировини є її екологічна чистота. Так, після потрапляння до оточуючого середовища, олії порівняно швидко (біля 5 діб) піддаються повному розкладу.

До основних недоліків олій та жирів належать їх відносно швидке старіння під час зберігання та експлуатації. Внаслідок старіння в них можуть утворюватись токсичні складники. При цьому проходять складні хімічні процеси, в результаті яких жирно-кислотна сировина набуває специфічного, подразнюючого, неприємного запаху.

Вказані недоліки необхідно враховувати при створенні рецептур та технологій виробництва мастильних добавок на базі натуральної сировини. Необхідно грамотно поєднати технічні вимоги та вимоги екологічної безпеки.

Технологія виробництва мастильних добавок із натуральної сировини, окрім простого змішування компонентів, часто, включає і стадії отримання продуктів їх переробки, в основі яких лежать реакції омилення, етерифікації, переетерифікації тощо.

Вищі жирні кислоти, олії та тваринні жири, відходи виробництва рослинних і тваринних продуктів обробляються лужними агентами лугами NaOH, Ca(OH)₂, KOH або амінами, частіше аміноспиртами, або їх сумішами. Луги взаємодіють з жировими продуктами, утворюючи їх натрієві, кальцієві, калієві мила відповідно. За підвищених температур (понад 100°C) внаслідок взаємодії з аміноспиртами одержуються складні суміші мил та естерів.

Робота з лугами (2 клас небезпеки) потребує ретельного дотримання правил безпеки. При використанні можливе. За високих температур можливе розщеплення аміноспиртів з утворенням токсичних та їдких газів, зокрема, оксидів азоту, тобто внаслідок хімічних процесів можуть утворюватись і виділятися в атмосферу побічні продукти.

У складі мастильних добавок використовують поверхнево-активні речовини (ПАР). Переважно більшість ПАР мають помірну токсичність. Однак, в присутності ПАР посилюються кумулятивні властивості та токсична дія інших хімічних речовин. Однією із основних вимог щодо ПАР (окрім високої функціональної дії) є їх біорозщеплюваність. До біорозщеплюваних ПАР належать продукти, які розкладаються в процесі біологічного очищення не менше 80 %.

Процес буріння свердловин супроводжується утворенням виробничих відходів (в основному технологічних). До технологічних відходів відносяться буровий шлам, відпрацьовані технологічні рідини та бурові стічні води.

Найбільшу складність в процесах буріння викликають питання знезараження та утилізації відходів буріння. У процесах буріння за наявності значних навантажень, підвищених температур і тисках може відбуватися деструкція компонентів середовища. Внаслідок деструкції навіть ті компоненти, що є мало- або взагалі нетоксичними, можуть перетворюватися на високотоксичні продукти. Тому способи знезараження та утилізації відходів буріння повинні вибиратись на основі даних, щодо їх властивостей та токсичності.

Велике значення має культура застосування мастильних добавок, що передбачає, в першу чергу, дотримання вимог приготування, контролю якості та правил техніки безпеки їх експлуатації і утилізації. Порушення вищезгаданих вимог спричинює різке посилення негативного впливу мастильних матеріалів на навколишнє середовище.

Велика увага екологічним проблемам, пов'язаним із застосуванням мастильних матеріалів, приділяється і в Україні.

Так, в 2003 р в ДП УкрНДІ НП «МАСМА» було розроблено ДСТУ 4247: 2003 «Нафтопродукти. Метод визначення біорозщеплюваності», який дозволяє оцінити здатність мастильних матеріалів до знешкодження під дією мікроорганізмів.

Вирішенню екологічних проблем, пов'язаних з процесами буріння, сприяє поява нових екологічно безпечних мастильних добавок. В таблиці 1 наведено результати дослідження мастильних добавок, виготовлених на основі продуктів переробки рослинних олій Бурвал-1С та Візма щодо біорозщеплюваності, фітотоксичності та їх впливу на природну воду, ґрунти.

Наведені в таблиці дані свідчать, що мастильні добавки на основі відновлюваної (натуральної) сировини мають значно кращі екологічні характеристики, ніж продукти на основі нафтопродуктів (напіврозпад мастильної добавки СМАД-1 становить 66 днів). Відмінності в характеристиках досліджуваних мастильних добавок пояснюються їх різним компонентним складом. Зокрема, дещо вищий період біорозщеплюваності Бурвал-1С, ніж добавки Візма пояснюється наявністю в його складі до 5% мінеральної оливи. Мастильна добавка Візма виробляється на основі продуктів переробки рослинних олій і не містить нафтопродуктів. Дані мастильні добавки є більш безпечними в експлуатації, зменшують антропогенне навантаження на оточуюче середовище.

Література

- 1 Гавриленко Н.М. Поверхностно-активные антифрикционные добавки при бурении скважин / Н.М. Гавриленко, А.Н. Давиденко, Н.А. Дудля. – Киев: Наукова думка, 1990. – 103 с.
- 2 Буровые растворы с улучшенными смазочными свойствами / [Ятров А.Н., Жидов-

Таблиця 1 – Еколого-гігієнічні показники змащувальних добавок

Показники	Значення показника для концентратів добавок:	
	Бурвал-1С	Візма
1. Біорозщеплюваність, днів	20	12
2. Фітотоксичність, порогова концентрація, мг/кг	10	23
3. Вплив на воду:		
- порогова концентрація за запахом, мг/л	1580	1728
- порогова концентрація за смаком, мг/л	480	520
- порогова концентрація за впливом на санітарний режим, мг/л	1,2	1,7
4. Концентрація, яка спричиняє, токсичну дію на флору, мг/л	7600	8200
5. Порогова концентрація, яка не викликає біоценоз ґрунту мг/кг	10	25

Примітка: Фітотоксичність визначалась за % проростання зерен пшениці в ґрунті, де було внесено певну кількість концентрату мастильної добавки

цев Н.А., Гильман К.М. и др.]. – М.: Недра, 1975. – 142 с.

3 Смазочные материалы в техносфере и биосфере / [А.Ю.Евдокимов, И.Г.Фукс, И.А. Любинин]. – Киев: Атика-Н, 2012. – 289 с.

4 Смазочные материалы и проблемы экологии / [Евдокимов А.Ю., Фукс И.Г. и др.]. – М.: Нефть и газ, 2000. – 423 с.

5 Дровников П.Г. Охрана окружающей среды при использовании углеводородных эмульсий / П.Г. Дровников // Территория Нефтегаз. – 2009. – № 10. – С. 62-6.

6 Змащувальні добавки та їх вплив на функціональні властивості бурових рідин / Є.М.Бакулін, О.Т.Драганчук, В.Т.Процишин. // Розвідка та розробка нафтових і газових родовищ. – 2011. – № 4(41). – С. 101-106.

7 Токсикологічна оцінка земель, забруднених викидами АЗС за рослинними біотестами / О.С.Штика, А.О.Авдеева, Т.І. Білик // Матеріали науково-технічної конференції «Проблеми хімотології – 2008», (м. Київ, 2-6 червня). – Київ, 2008. – С. 230-231.

Стаття надійшла до редакційної колегії
27.02.13

Рекомендована до друку
професором **Семчуком Я.М.**
(ІФНТУНГ, м. Івано-Франківськ)
канд. техн. наук **Кунцяком Я.В.**
(НДІКБ бурового інструменту, м. Київ)